

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 029 901 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
23.08.2000 Patentblatt 2000/34

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C09D 5/08, C09C 3/06

(21) Anmeldenummer: 00100416.7

(22) Anmeldetag: 10.01.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.02.1999 DE 19906485

(71) Anmelder:  
Metallgesellschaft Aktiengesellschaft  
60325 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Rentschler, Thomas, Dr.  
47802 Krefeld (DE)  
• Föhr, Kirsten  
47475 Kamp-Lintfort (DE)  
• Müller, Friedrich  
47198 Duisburg (DE)

(54) **Anorganische Korrosionsschutz-Kombinationspigmente und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Anorganische Korrosionsschutz-Pigmentkombination für Formulierungen für Grundanstriche und -beschichtungen auf Metallen bestehen aus einem Gemisch von einem oder mehreren Pigmenten und einem Füllstoff. Zur Verbesserung der Korrosionsschutzwirkung sind Pigment(e) und Füllstoff gemeinsam gefällt.

EP 1 029 901 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft anorganische Korrosionsschutz-Kombinationspigmente für Formulierungen für Grundanstriche und -beschichtungen auf Metallen, bestehend aus einem ein oder mehrere Pigmenten, ausgewählt aus Phosphat-, Polyphosphat- und Metalloxid-Pigmenten, und einen Füllstoff enthaltenden Gemisch.

[0002] Im Hinblick auf die Vermeidung von durch Korrosion verursachte Schäden, insbesondere an eisenhaltigen Werkstoffen, spielt die Wirkung von Korrosionsschutzpigmenten eine erhebliche Rolle. Dabei werden drei typische Wirkungsweisen unterschieden.

[0003] Pigmente mit physikalischer Korrosionsschutzwirkung sind chemisch inert und werden als inaktive bzw. passive Pigmente bezeichnet, deren Wirkungsweise darin besteht, daß sie die Diffusionswege für Wasser, Sauerstoff und korrosionsfördernde Ionen erheblich verlängern und die Untergrundhaftung des Anstrichs und der Beschichtung verbessern. Ein Beispiel für ein solches passives Korrosionsschutz bewirkenden Pigments ist Eisenglimmer.

[0004] Pigmente mit chemischer Korrosionsschutzwirkung zeigen eine bestimmte Löslichkeit und sind in der Lage, bestimmte pH-Werte in der Beschichtung zu stabilisieren. Solche Pigmente werden als aktiv bezeichnet. Ihre Wirkungsweise basiert auf Wechselwirkungen im Grenzflächenbereich zwischen Pigment und Untergrund, Pigment und Bindemittel sowie Pigment und eingedrungenen Fremdionen. Dabei können sich Redoxreaktionen abspielen, so daß neue schützende Verbindungen können entstehen. Durch Seifenbildung mit dem Bindemittel bzw. Neutralisation der sauren Abbauprodukte bleibt in der Beschichtung ein bestimmter pH-Wert weitgehend eingestellt. Es werden die korrosionsaktiven Ionen eliminiert. Als Beispiel ist hier Zinkoxid zu nennen.

[0005] Pigmente mit elektrochemischer Korrosionsschutzwirkung wirken passivierend auf die zu schützenden Metalloberflächen. Die Korrosionsschutzpigmente werden danach beurteilt, ob sie im „anodischen Bereich“ oder im „kathodischen Bereich“ wirksam sind. Pigmente, die die Auflösung des Eisens durch Schutzschichtenbildung verhindern, werden als im anodischen Bereich wirksam bezeichnet. Pigmente, die aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials die Rostbildung unterbinden, werden als im kathodischen Bereich wirksam bezeichnet. Beispiele für im anodischen Bereich wirksame Pigmente sind Phosphate, für im kathodischen Bereich wirksame Pigmente sind es Chromate.

[0006] Die zunehmende Bedeutung des Korrosionsschutzes und die Erkenntnisse zu den Gesundheitsgefahren, die von bekannten blei- und chromathaltigen Korrosionsschutzpigmenten ausgehen, haben zur Weiterentwicklung der toxikologisch unbedenklicheren Korrosionsschutzpigmente auf der Basis von Phosphaten, insbesondere  $Zn_3(PO_4)_2$ , gegebenenfalls in Kombination mit  $AlPO_4$ ,  $ZnO$  sowie Molybdat-Wolframat- und Zirkonat-Pigmenten, metallischem Zink, organischen Pigmenten und reinen Barriere-Pigmenten, wie Eisenglimmer, geführt. Bekannt sind auch Korrosionsschutzpigmente aus Kombinationen von Phosphaten mit Boraten oder Silikaten (Ruf, J.: Anorganischer Metallschutz, Vincentz-Verlag, Hannover, 1993, insbesondere Seiten 248 bis 289).

[0007] Neben der Entwicklung von Korrosionsschutz-Pigmentkombinationen, wie solche beispielsweise aus der DE-A-27 14 138 und der DE-B-25 02 781 bekannt sind, spielt auch die Weiterentwicklung und Verbesserung der einzelnen Komponenten der Korrosionsschutz-Pigmentkombinationen eine Rolle im Hinblick auf eine Verbesserung des Korrosionsschutzes durch synergetische Effekte (DE-A-28 40 820, DE-A-26 56 779). Die Pigmentkombinationen werden entweder als Mischung oder als Einzelkomponenten in das Bindemittel, z. B. Alkydharz, eingebracht.

[0008] Neben einer Verbesserung des Korrosionsschutzes durch die einzelnen Pigmente und die Pigmentkombinationen kommt auch der korrosionsinhibierenden Wirkung der benutzten Füllstoffe eine wachsende Bedeutung zu. Füllstoffe sollen einerseits im klassischen Sinne ein Produkt verbilligen, andererseits sollen sie auch für verbesserte und zusätzlich neue Eigenschaften des Produkts sorgen.

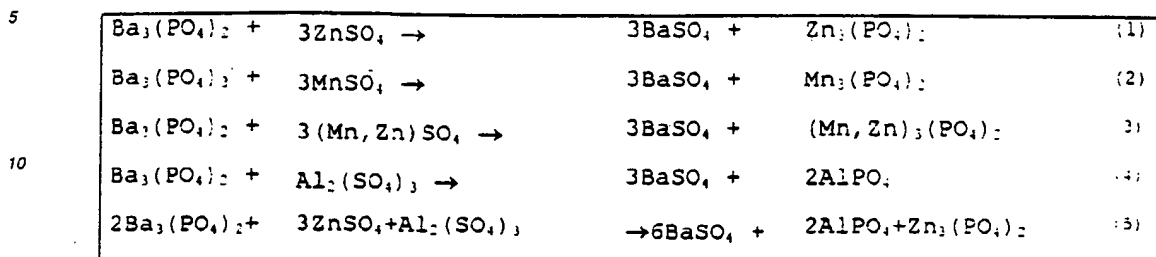
[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die eingangs beschriebene anorganische Korrosionsschutz-Pigmentkombination im Hinblick auf eine verbesserte Korrosionsschutzwirkung für Grundanstriche und -beschichtungen weiterzuentwickeln.

[0010] Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt dadurch, daß Korrosionsschutzpigment und Füllstoff gemeinsam gefället (Kopräzipitation) sind. Dieses Kombinationspigment besitzt eine mittlere Kongröße  $d_{50}$  von 0,1 bis 5,0  $\mu m$ , vorzugsweise 0,4 bis 2,0  $\mu m$ . Das bzw. die Pigmente liegen homogen verteilt im Bindemittel vor, so daß wegen der größeren spezifischen Oberfläche der aktiven Komponenten eine verbesserte Korrosionsinhibierung erreicht wird.

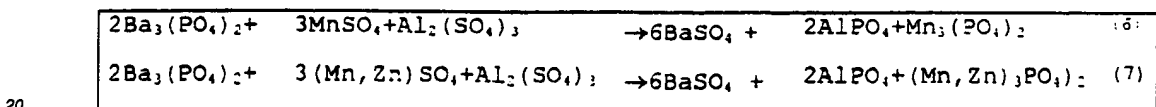
[0011] Die Merkmale der Patentansprüche 2 bis 5 stellen vorzugsweise Ausgestaltungen der anorganischen Korrosionsschutz-Pigmentkombination gemäß Anspruch 1 dar.

[0012] Zur Herstellung der durch Kopräzipitation gewonnenen anorganischen Korrosionsschutz-Pigmentkombination wird eine wäßrige Lösung oder Suspension von  $Ba_3(PO_4)_2$  und/oder  $Ba(OH)_2$  und/oder  $Ba(PO_3)_2$  bei einer Temperatur von 40 bis 100°C mit einer wäßrigen Lösung von  $ZnSO_4$  und/oder  $MnSO_4$  und/oder  $Al_2(SO_4)_3$  vermischt.

[0013] Im folgenden sind Kopräzipitate angegeben, die gemäß den angegebenen Reaktionsgleichungen als Korrosionsschutz-Pigmentkombinationen vorzugsweise in Betracht kommen:

Phosphatpigmente

15



25

30

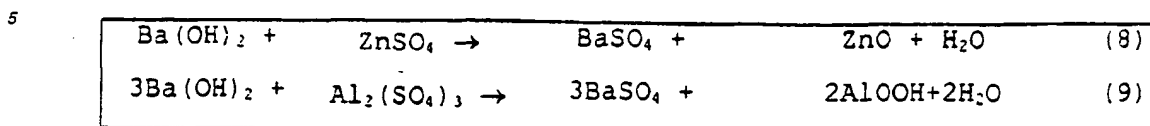
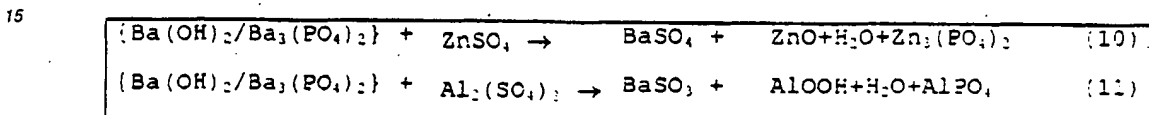
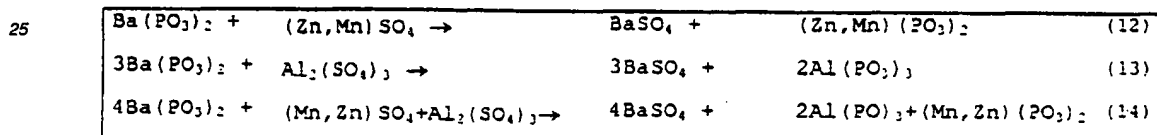
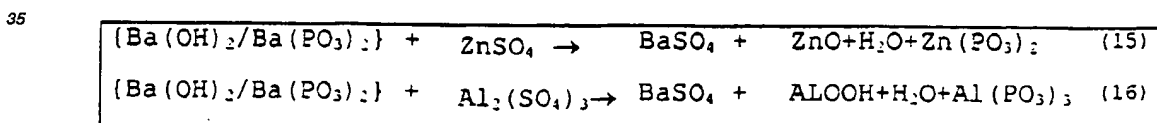
35

40

45

50

55

Oxidische PigmentePhosphat und oxidische PigmentePolyphosphatePolyphosphate und oxidische Pigmente

[0014] Phosphate und Polyphosphate können gleichzeitig nebeneinander verwendet werden.

[0015] Die Erfindung ist nachstehend anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert.

#### 45 1. Ausführungsbeispiel

[0016] Aus einer wäßrigen Suspension von  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , enthaltend 4500 g  $\text{BaSO}_4$ , wird unter Zugabe von 40 %-iger Essigsäure eine klare Lösung hergestellt und unter ständigem Rühren auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Bei einer Zugabe innerhalb 90 Minuten von 3100 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , eine Konzentration von 218 g  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{l}$  enthaltend, entsteht eine Suspension des unter diesen Bedingungen unlöslichen Bariumphosphates. Das Einstellen und Halten des pH-Wertes erfolgt mit 50 %-iger NaOH-Lösung. Unter ständigen Rühren werden bei einem pH-Wert von 6 im weiteren 10680 ml einer Zinksulfatlösung mit einem Gehalt von 87,3 g Zn/l zugegeben. Hierbei entsteht neben dem schwerlöslichen  $\text{BaSO}_4$  als weiteres Fällungsprodukt  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Nach einer Reifezeit von ca. 2 Stunden unter ständigem Rühren bei vorgegebener Temperatur und Kontrolle des pH-Wertes wird das entstandene Produkt abfiltriert, mit deionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und im Falle möglichst feinteiligen Materials anschließend strahligemahlen.

[0017] Das erhaltene Produkt kann einem zusätzlichen, optionalen Glühprozeß unterworfen werden.

[0018] Röntgenographische Untersuchungen des pulverförmigen Materials zeigten ausschließlich das erwünschte zweiphasige Diagramm, zusammengesetzt aus  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

2. Ausführungsbeispiel

[0019] Die Verfahrensweise erfolgt analog zu dem 1. Ausführungsbeispiel. Anstelle der Zinksulfat-Lösung wird, in stöchiometrischem Verhältnis zu der vorliegenden Suspension an Bariumorthophosphat, nunmehr eine Lösung, die gleichzeitig  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  enthält, zugegeben und in entsprechender Weise aufgearbeitet. Bei dem erhaltenen Produkt wird auf den Glühprozeß verzichtet, da mit diesem eine starke Braunfärbung des Produktes einhergeht, aufgrund der Bildung von Braunstein.

[0020] Mittels dieser Verfahrensmaßnahmen können die erfindungsgemäßen Korrosionsschutz-Kombinationspigmente hergestellt werden, und zwar unter der Auswahl der gewünschten, aktiv korrosionsschützenden Komponente, die gemeinsam mit dem  $\text{BaSO}_4$ -Füllstoff als Kopräzipitat ausgefällt wird.

[0021] Diese Korrosionsschutz-Kombinationspigmente werden in unterschiedlichen Pigmentvolumenkonzentrationen (PVK), d. h. dem Verhältnis des Gesamtvolumens des Korrosionsschutzpigmentes in einem Produkt zum Gesamtvolumen aller nichtflüchtigen Anteile, in Lackrezepturen eingebracht.

[0022] Nachfolgend ist ein Beispiel eines lösungsmittelbasierenden Alkyd-Beschichtungssystems (Angaben in Gewichtsprozent als Feststoff gerechnet) wiedergeben:

Alkydharz (kurzölig) 20 %, Phenolharz 5 %,  $\text{TiO}_2$  6,5 %, Korrosionsschutz-Kombinationspigment 13 %, Schwerspat 6 %, Talkum 8 %, Hautverhinderungsmittel (Oxin) 0,4 %, Bentone 1 %, Sikkativ 0,06 %, Rest zu 100 %: Lösungsmittel Xylol, Glykole, Butylacetat. Die Anteile der Pigmente und Füllstoffe können entsprechend den Anforderungen variiert werden.

[0023] Die Komponenten werden hierbei mit einem Dissolver vermischt bzw. vordispersiert und anschließend über eine Permühle dispergiert. Mit diesem Ansatz können beispielsweise anwendungstechnische Salzsprühnebelprüfungen gemäß DIN 61167 durchgeführt werden, indem das Beschichtungssystem auf entfettete Bleche von 100 x 150 x 1 mm aufgeschleudert, getrocknet und anschließend in spezielle Salzsprühnebelkammern eingebracht wird.

**25 Patentansprüche**

1. Anorganische Korrosionsschutz-Pigmentkombination für Formulierungen für Grundanstriche und -beschichtungen auf Metallen, bestehend aus einem ein oder mehrere Pigmente, ausgewählt aus Phosphat-, Polyphosphat- und Metalloxid-Pigmenten und einen Füllstoff enthaltenden Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß Pigment(e) und Füllstoff gemeinsam gefällt sind.
2. Korrosionsschutz-Pigmentkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{AlOOH}$  sind.
3. Korrosionsschutz-Pigmentkombination nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff  $\text{BaSO}_4$  ist.
4. Korrosionsschutz-Pigmentkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße  $d_{50}$  von 0,1 bis 5,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,4 bis 2,0  $\mu\text{m}$ .
5. Korrosionsschutz-Pigmentkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentvolumenkonzentration im Anstrichstoff 2 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 25 %, beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung der anorganischen Korrosionsschutz-Pigmentkombination für Formulierungen für Grundanstriche und -beschichtungen auf Metallen, bestehend aus einem Gemisch, das ein oder mehrere Pigmente, ausgewählt aus Phosphat-, Polyphosphat- und Metalloxid-Pigmenten und einen Füllstoff enthält, wobei Pigmente und Füllstoff gemeinsam gefällt sind, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung oder Suspension von  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  und/oder  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und/oder  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_4$  bei einer Temperatur von 40 bis 100°C mit einer wäßrigen Lösung von  $\text{ZnSO}_4$  und/oder  $\text{MnSO}_4$  und/oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  vermischt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 10 0416

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 12, 21. März 1988 (1988-03-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 96259, XP002096283 * Zusammenfassung * & CS 235 887 A (NEDOROST MIROSLAV) 1. März 1987 (1987-03-01)	1-3	C09D5/08 C09C3/06
A	US 5 006 588 A (ROBERT N. MILLER) 9. April 1991 (1991-04-09) * Spalte 4, Zeile 3-43 *	1	
A	GB 1 149 275 A (CROMFORD COLOUR COMP.) * Ansprüche *	1,2	
A	EP 0 221 473 A (BAYER) 13. Mai 1987 (1987-05-13) * Seite 5, Absatz 6 * * Seite 6, Absätze 1,2 *	1,2	
A	EP 0 389 653 A (TEIKOKU KAKO CO.) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) * Ansprüche *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C09D C09C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Mai 2000	Prüfer Girard, Y
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1603 (03.02.92) (Pct/Cos)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 0416

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-05-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CS 235887	A	15-05-1985	KEINE	
US 5006588	A	09-04-1991	US 6017491 A	25-01-2000
GB 1149275	A		KEINE	
EP 221473	A	13-05-1987	DE 3539306 A	14-05-1987
			AU 585403 B	15-06-1989
			AU 6480686 A	14-05-1987
			CA 1283254 A	23-04-1991
			DE 3670304 D	17-05-1990
			JP 1891011 C	07-12-1994
			JP 6017237 B	09-03-1994
			JP 62112661 A	23-05-1987
			US 4734136 A	29-03-1988
EP 389653	A	03-10-1990	US 4966630 A	30-10-1990

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82